

## Patent Abstracts of Japan

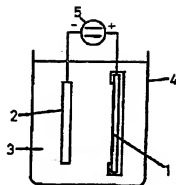
PUBLICATION NUMBER : 07079016  
 PUBLICATION DATE : 20-03-95  
 APPLICATION DATE : 09-09-93  
 APPLICATION NUMBER : 05224100

APPLICANT : SHARP CORP;

INVENTOR : NAKAMURA YOSHINOBU; AKAGI YOSHIRO;

INT.CL. : H01L 33/00 H01L 21/02

TITLE : MANUFACTURE OF POROUS SILICON FILM



ABSTRACT : PURPOSE: To improve the crystallinity of porous silicon by a method wherein, after single crystal silicon is subjected to anode formation in fluoric acid solution to form a porous silicon film, hydrogen ions of a specific range are implanted with a specific range of an acceleration voltage by an ion doping method.

CONSTITUTION: An anode composed of a p-type silicon substrate 1 and a cathode composed of a platinum electrode 2 are dipped into fluoric acid solution 3 filling a reaction cell 4 and a constant current is applied for several minutes to form a porous silicon film on the surface of a p-type silicon substrate 1. Then hydrogen ions not lower than  $1 \times 10^{15}$  atoms/cm<sup>2</sup> and not higher than  $1 \times 10^{17}$  atoms/cm<sup>2</sup> are implanted by an ion doping apparatus with an acceleration voltage not lower than 10keV and not higher than 500keV. As a result, the crystallinity of the porous silicon is improved and the further shorter wavelength and the higher light emission luminance of a photoluminescence light can be realized.

COPYRIGHT: (C) JPO

DIALOG(R)File 351:DERWENT WPI  
(c)1998 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

010251499 \*\*Image available\*\*

WPI Acc No: 95-152754/199520

XRAM Acc N : C95-070681

XRPX Acc No: N95-120191

Porous silicon film mfg. method - involving two steps of ion implantation of hydrogen.

Patent Assignee: SHARP KK (SHAF )

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent N	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Main IPC	Week
JP 7079016	A	19950320	JP 93224100	A	19930909	H01L-033/00	199520 B

Priority Applications (No Type Date): JP 93224100 A 19930909

Patent Details:

Patent	Kind	Lan	Pg	Filing Notes	Application	Patent
JP 7079016	A		3			

Abstract (Basic): JP 7079016 A

The method involves formation of porous silicon layer on the surface of single crystal silicon surface (1) by anodization in hydrofluoric acid solute (3). An ion implantation of hydrogen not more than  $1 \times 10^{15}$  atoms/cm<sup>2</sup> is carried out by applying 10 or more KeV acceleration voltage. Again, an ion implantation of hydrogen more than  $2 \times 10^{17}$  atoms/cm<sup>2</sup> is carried out at 500 or less KeV.

ADVANTAGE - Improves crystallinity of porous silicon. Increases brightness of light.

Dwg.1/3

Title Terms: POROUS; SILICON; FILM; MANUFACTURE; METHOD; TWO; STEP; ION; IMPLANT; HYDROGEN

特開平7-79016

(43) 公開日 平成7年(1995)3月20日

(51) IntCl.<sup>4</sup> H01L 33/00 21/02 識別記号 A B 庁内整理番号 F I 技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 3 頁)

(21) 出願番号 特願平5-224100

(22) 出願日 平成5年(1993)9月9日

(71) 出願人 000005049

シャープ株式会社

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号

(72) 発明者 中村 好伸

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ

ャープ株式会社内

(72) 発明者 赤木 与志郎

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ

ャープ株式会社内

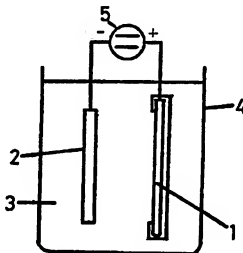
(74) 代理人 弁理士 梅田 勝

(54) 【発明の名称】 多孔質シリコン膜の製造方法

(57) 【要約】

【目的】 単結晶シリコンをフッ酸溶液中で陽極化することにより多孔質シリコン膜を形成した後、イオンドーピング法により水素をイオン注入することによる自己アニール効果により、多孔質シリコンのダングリングボンドを水素でターミネートし、更に低温で多孔質層の結晶性を向上させることによって、フォトルミネッセンス光を短波長化し、発光強度を増大させる。

【構成】 フッ酸溶液中で陽極化することによって単結晶シリコン表面に多孔質シリコン層を作製し、そのあと多孔質層に水素イオンをイオンドーピング法により  $1.0 \times 10^{15} \text{ atoms/cm}^2$  注入する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 単結晶シリコンをフッ酸溶液中で陽酸化することにより多孔質シリコン膜を形成した後、イオンドーピング法により $10\text{keV}$ 以上 $500\text{keV}$ 以下の加速電圧で $1\times 10^{15}\text{atoms/cm}^2$ 以上 $1\times 10^{17}\text{atoms/cm}^2$ 以下の水素をイオン注入することを特徴とする多孔質シリコン膜の製造方法。

【請求項2】 前記イオン注入の工程の直後、新たな熱処理が必要であることを特徴とする多孔質シリコン膜の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、多孔質シリコン膜のフォトルミネッセンス光を短波長化し、更に、発光強度を増大させることを多孔質シリコン膜の製造方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 単結晶シリコン及び白金板を、フッ酸を主成分とする化成溶液中に入れ、単結晶シリコンを陽極に、白金板を陰極に保ち、単結晶シリコンを陽酸化すること、陽極電流密度がある値以上の場合、鏡面状の電界明瞭が生じるが、多孔質シリコン層が形成される。この多孔質シリコンは、通常のシリコンではみられないフォトルミネッセンスが観測される。このフォトルミネッセンスの短波長化と発光強度の増大のための方法として、化成後いったん大気中に放置し、再びフッ酸溶液に浸漬することによって、多孔質シリコンのダングリングバンドを水素あるいは酸素でターミネートし、更に多孔質シリコンの結晶性を向上させる方法が知られている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、従来法では結晶性の向上が不十分なため、更なるフォトルミネッセンス光の短波長化と発光強度の増大は望めない。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明は上述する課題を解決するためになされたもので、単結晶シリコンをフッ酸溶液中で陽酸化することにより多孔質シリコン膜を形成した後、イオンドーピング法により、 $10\text{keV}$ 以上 $500\text{keV}$ 以下の加速電圧で $1\times 10^{15}\text{atoms/cm}^2$ 以上 $1\times 10^{17}\text{atoms/cm}^2$ 以下の水素をイオン注入する多孔質シリコン膜の製造方法を提供するものである。

【0005】 また、前記イオン注入の工程の直後、新たな熱処理が必要である多孔質シリコン膜の製造方法を提供するものである。

## 【0006】

【作用】 上述の如く、イオンドーピング法で水素を供給することにより、多孔質シリコンのダングリングバンドをより減らすことが可能となり、また熱処理が不要なため、低温で結晶性の高い多孔質シリコンを製造すること

が可能となる。

## 【0007】

【実施例】 本発明の実施例を図面を参照しながら説明する。

【0008】 図1は陽酸化を説明するための要部断面図である。反応セル4に満たされた $\text{HF}:\text{H}_2\text{O}=1:1$ （容積比）のフッ酸溶液3中にp型シリコン基板1からなる陽極と、白金電極2からなる陰極と陰極に浸す。電流密度 $20\text{mA}/\text{cm}^2$ で、約2分間一定電流を流すことによって電気化学反応が生じ、p型シリコン基板1の表面層に厚さ $1\mu\text{m}$ の多孔質シリコン層が形成される。続いてイオンドーピング装置を用いて水素イオンを $100\text{keV}$ で $5\times 10^{15}\text{atoms/cm}^2$ 注入してダングリングバンドが充分ターミネートされた多孔質シリコンを得る（サンプル1）。一般にイオンドーピングの後には熱処理を行うが、本実施例では行わない。

【0009】 比較例として、陽酸化後に形成された多孔質シリコン（サンプル2）、陽酸化後の後、大気中で2時間放置し、再び前記フッ酸溶液3と同濃度の溶液に10分間浸漬した多孔質シリコン（サンプル3）を準備する。

【0010】 サンプル1、2、3をそれぞれX線2結晶法により多孔質層の結晶性を調べたところ、サンプル1、サンプル2、サンプル3の順で結晶性が良く、水素イオン注入により、多孔質層の結晶性が向上することを確認した。

【0011】 また、フーリエ変換赤外分光法及び電子スピニング共鳴法より、S-H結合及びダングリングバンドを調べたところ、図2の如く、サンプル1が最もS-H結合が多く、ダングリングバンドが少ないことを確認した。

【0012】 更に、サンプル1、2、3の多孔質層断面に波長 $488\text{nm}$ 、パワー $0.5\text{mW}$ 、ビーム径 $1\text{mm}$ のアルゴンレーザを照射し、フォトルミネッセンス光の波長及び発光強度を調べたところ、図3の如く、サンプル1が最もフォトルミネッセンス光の短波長化及び発光強度の向上が図れることを確認した（図中12はサンプル1、13はサンプル2、14はサンプル3）。

【0013】 上記本実施例では、水素イオンを $100\text{keV}$ で $5\times 10^{15}\text{atoms/cm}^2$ （SIMS分析の結果、ピーク濃度は $5\times 10^{12}\text{atoms/cm}^3$ ）注入したが、本実施例では $10\text{keV}$ 以上 $500\text{keV}$ 以下の加速電圧で $1\times 10^{15}\text{atoms/cm}^2$ 以上 $1\times 10^{17}\text{atoms/cm}^2$ 以下の範囲に収めることが必要である。この範囲以外では多孔質シリコンの結晶性が損なわれ、発光強度が減少する。

## 【0014】

【発明の効果】 本発明により、多孔質シリコンの結晶性が向上するため、フォトルミネッセンス光の更なる短波長化及び発光強度の増大が可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】陽極化成を説明するための要部断面図である。

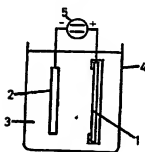
【図2】本発明の1実施例と従来例との電子スピン共鳴法による実験結果を示す図である。

【図3】本発明の1実施例と従来例とのフォトルミネセンス光の波長及び発光強度を示す図である。

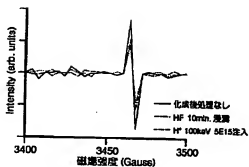
【符号の説明】

- 1 p型シリコン基板
- 2 白金電極
- 3 フッ酸溶液
- 4 テフロン陽極化成反応セル
- 5 一定直流電源

【図1】



【図2】



【図3】

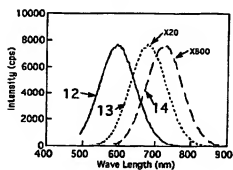


図 1